

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ДИФФУЗИИ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ НА КИНЕТИКУ α -СЦИНТИЛЛЯЦИЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА

А.С. Аверюшкин, А.Г. Витухновский, Н.Д. Жевандров, Б.Л. Питель, М.И. Слuch

Кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции в монокристаллах антрацена измерена экспериментально при возбуждении α -частицами вдоль разных осей кристалла и рассчитана методом Монте-Карло на ЭВМ с учетом квантово-химических данных. Сравнение позволило сделать вывод о квазидвумерном характере диффузии триплетных экситонов.

В работах /1–3/ для изучения анизотропии диффузии триплетных экситонов разработан метод, использующий различие кинетики затухания медленной компоненты сцинтилляций при возбуждении монокристаллов α -частицами по разным направлениям, вдоль разных осей кристалла. Медленная компонента обусловлена триплет-триплетной аннигиляционной замедленной флуоресценцией, следовательно, зависит от диффузии триплетных экситонов. Поэтому различие диффузии по разным направлениям приводит к различию кинетики затухания медленной компоненты, если возбуждение происходит вдоль разных осей кристалла.

Сопоставляя кинетические кривые, полученные экспериментально, с кривыми, полученными с помощью расчетов на ЭВМ методом Монте-Карло, можно получить информацию об анизотропии диффузии триплетных экситонов.

Эксперименты проводились на монокристаллах сферической формы, которая способствует устранению пространственной геометрической асимметрии.

Первым объектом исследования был стильбен /1,2/. Изучение различий экспериментальных измерений кинетики затухания медленной компоненты α -сцинтилляций при возбуждении по разным осям с расчетными показало, что если в расчетах учитывается только трансляционная анизотропия переноса, то их результат не дает согласия с экспериментом. Это показывает необходимость учета ориентационной анизотропии. Однако для стильбена отсутствуют квантово-химические теоретические расчеты влияния взаимной ориентации соседних молекул в кристалле на величину обменно-резонансного взаимодействия. Оставался путь эмпирического подбора варьированием ориентационного фактора. Пробные расчеты показали, что учет этого фактора приводит к улучшению согласия расчетов с экспериментом /2/.

Очевидно, что этот путь мало эффективен и требует большого времени расчета на ЭВМ. В теоретической работе /4/ квантово-химическими расчетами получены вероятности триплет-триплетного переноса в кристаллах антрацена, нафталина и дифенила между соседними молекулами по всем направлениям с учетом как расстояний между ними, так и взаимной ориентации.

Поэтому для проверки предлагаемого здесь метода в данной работе для исследования использовались монокристаллы антрацена, который благодаря высокому квантовому выходу является также одним из лучших сцинтилляционных кристаллов.

Кристалл антрацена – моноклинной сингонии; в его элементарной ячейке содержатся две по-разному ориентированные молекулы. Структурные данные о кристаллах антрацена указывают на наличие высокой степени анизотропии его свойств.

Для исследования анизотропии диффузии триплетных экситонов в монокристаллах антрацена в данной работе изучалась кинетика затухания медленной компоненты сцинтилляций при возбуждении α -частицами с энергией ~ 5 МэВ.

Наличие двух компонент сцинтилляций: медленной (обусловленной триплет-триплетной аннигиляцией) и быстрой (обусловленной возбуждением синглетного состояния либо первичной частицей, либо вторичными электронами) отмечено в /6–8/.

Различие формы медленной компоненты при возбуждении частицами вдоль разных осей кристалла можно объяснить следующим образом. Начальный трек α -частицы с энергией ~ 5 МэВ в кристалле имеет длину около 35 мкм и радиус 100–200 Å /9/. Плотность экситонов в треке достигает 10^{19} см⁻³. Наличие

больших градиентов концентрации экситонов в направлениях, перпендикулярных треку, приводит к диффузионному размыванию трека. Различие в величинах коэффициентов диффузии триплетных экситонов при различной ориентации трека определяет разный закон изменения концентрации триплетных экситонов и, следовательно, разную форму кривых затухания медленной компоненты сцинтилляций (аннигиляционной замедленной флуоресценции). Интенсивность свечения медленной компоненты сцинтилляций пропорциональна квадрату концентрации.

Для записи кривых затухания *a*-сцинтилляций применялась однофотонная "старт-стоповая" методика эксперимента, реализованная на автоматизированной установке ТАИР-2 [10].

Кривые затухания медленной компоненты рассматривались во временном интервале 30–100 нс от момента возбуждения, когда быстрой компонентой можно пренебречь, а медленная значительно превышает фон. Вводилась поправка на анизотропию возбуждения с помощью нормировки начальных значений интенсивностей замедленной флуоресценции по начальным значениям быстрой флуоресценции.

Зная величину обменных интегралов [4], можно вычислить вероятности прыжка возбуждения с молекулы антрацена на другие ближайшие молекулы. Методом Монте-Карло на ЭВМ моделировалась диффузия триплетных экситонов и определены компоненты тензора диффузии. Частица (триплетный экситон) помещалась на начальный узел кристаллической решетки антрацена и совершала определенное количество перескоков в соответствии с заданными вероятностями. Измерялся средний квадрат смещения по трем осям и были получены следующие коэффициенты диффузии: $D_a = 3,2 \pm 0,2$; $D_b = 13,2 \pm 0,2$; $D_c = (3,7 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ (в относительных единицах).

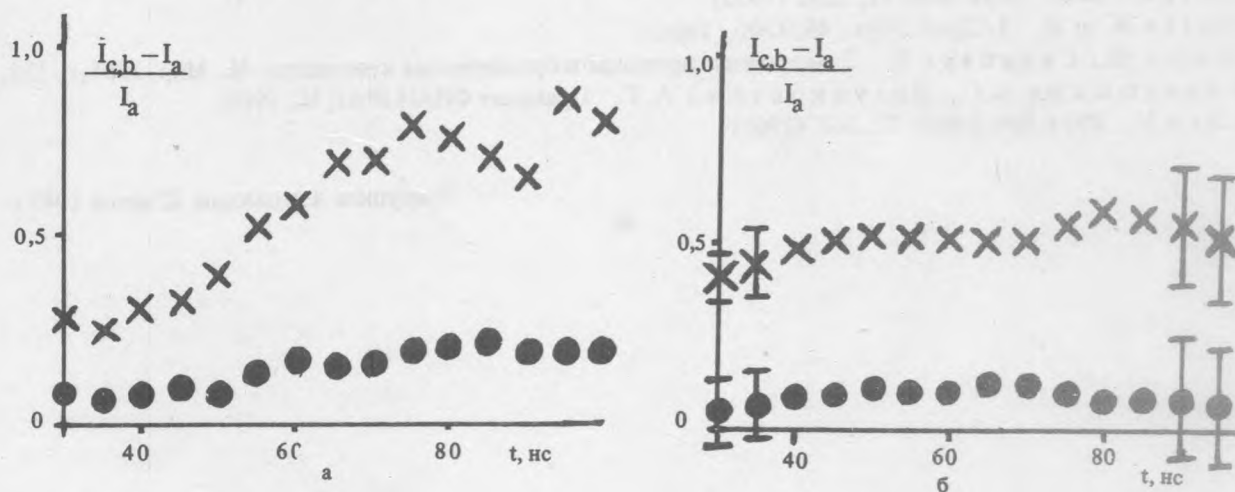


Рис. 1. Относительные разности интенсивностей медленной компоненты флуоресценции для трех ориентаций *a*-трека: $(I_c - I_a)/I_a$ (x), $(I_b - I_a)/I_a$ (•); а – расчет, б – эксперимент.

Найденные отношения коэффициентов диффузии триплетных экситонов отражают квазидвумерный характер их миграции. Для сравнения с реальным экспериментом проведен расчет методом Монте-Карло с учетом триплет-триплетной аннигиляции. Для упрощения расчета был осуществлен переход к модельной кубической решетке, в которой вероятность триплет-триплетного переноса по трем взаимно перпендикулярным осям рассчитывалась на основе полученных выше коэффициентов диффузии. Для такой решетки моделировались треки для трех направлений вдоль осей кристалла. Методом Монте-Карло моделировалась на ЭВМ диффузия триплетных экситонов и их аннигиляция. При этом концентрация экситонов в модельном треке соответствовала реальной. На рис. 1 приведены относительные разности зависимостей $(I_{c,b} - I_a)/I_a$ от времени для модельного и реального экспериментов. Из сравнения рисунков следует, что, несмотря на определенные упрощения квантово-химических и модельных кинетических расчетов, экспериментально измеренная и рассчитанная анизотропия диффузии триплетных экситонов в монокристаллах антрацена удовлетворительно согласуются. Диффузия вдоль оси *c* меньше, чем по осям *a* и *b*, диффузия по которым примерно одинакова.

С помощью приближенных решений диффузионно-кинетических уравнений /1/, описывающих a -треки, ориентированные по трем кристаллографическим осям (например, интенсивность замедленной флуоресценции для трека, ориентированного вдоль оси c , определяется выражением $I_c = ((1 + D_a t)(1 + D_b t))^{-1}$), получено отношение коэффициентов диффузии триплетных экситонов для антрацена из экспериментальных кривых затухания медленной компоненты: $D_a:D_b:D_c = 3:3:1$. Анизотропия качественно соответствует результату, полученному в работе /11/ по исследованию диффузии триплетных экситонов, возбуждаемых методом наведенных решеток Рончи.

Полученный результат позволяет применять метод направленного возбуждения a -частицами для исследования триплет-триплетного переноса в других кристаллах с неизвестной анизотропией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вербицкий С. С. и др. Письма в ЖЭТФ, 33, 144 (1981).
2. Аверюшкин А. С. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 5, 11 (1984).
3. Аверюшкин А. С. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 8 (1985).
4. Jortner J. et al. J. Chem. Phys., 42, 309 (1965).
5. Birks J. V. The theory and practice of scintillation counting, Pergamon, Oxford, 1964.
6. Birks J. V. Proc. Phys. Soc. Lond., A64, 874 (1951).
7. Wright G. T. Phys. Rev., 91, 1282 (1953).
8. Voltz R. et al. J. Chem. Phys., 45, 3306 (1966).
9. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М., Мир, 1985, с. 121.
10. Аверюшкин А. С., Витухновский А. Г. Препринт ФИАН № 61, М., 1985.
11. Ern V. Phys. Rev. Lett., 22, 343 (1969).

Поступила в редакцию 22 июля 1987 г.